

L20 ANSWER 1 OF 3 CAPLUS COPYRIGHT 2003 ACS

AN 1993:519657 CAPLUS

DN 119:119657

TI Metal surface treatment agents and manufacture thereof

IN Yoshimi, Michinari; Tawara, Kunio; Okuyama, Toshio; Ishizaki, Kenichi;
Kato, Hideki

PA Toa Gosei Chemical Industry Co., Ltd., Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 13 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

IC ICM C23F011-00

ICS C09D005-00; C09D005-08; C09D201-06

CC 42-10 (Coatings, Inks, and Related Products)

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
	-----	---	-----	-----	-----
PI	JP 05001391	A2	19930108	JP 1991-177528	19910621 <--
PRAI	JP 1991-177528		19910621		
AB	The title compns. providing lasting scratch and corrosion prevention and good adhesion as undercoatings contain OH group-contg. resins and silica by sol-gel process. A compn. showing good performance on chromate-treated galvanized steel comprised 1:1 xylene-cyclohexanone 490, S-Lec BLM poly(vinyl butyral) 100, sol-gel silica 100, and U-Van 22R 40 parts.				
ST	anticorrosive scratch resistant coating silica; polyvinyl butyral coating silica				
IT	Epoxy resins, uses RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses) (aminoplast, coatings, contg. sol-gel silica, anticorrosive, scratch-resistant, for steel)				
IT	Polyesters, uses RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses) (aminoplast-, coatings, contg. sol-gel silica, anticorrosive, scratch-resistant, for steel)				
IT	Polyesters, uses RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses) (aminoplast-epoxy, coatings, contg. sol-gel silica, anticorrosive, scratch-resistant, for steel)				
IT	Polyesters, uses RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses) (aminoplast-phenolic-, coatings, contg. sol-gel silica, anticorrosive, scratch-resistant, for steel)				
IT	Epoxy resins, uses Phenolic resins, uses RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses) (aminoplast-polyester-, coatings, contg. sol-gel silica, anticorrosive, scratch-resistant, for steel)				
IT	Coating materials (anticorrosive, scratch-resistant, hydroxy group-contg. polymers, contg. sol-gel silica, for steel)				
IT	Vinyl acetal polymers RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses) (butyrals, coatings, contg. sol-gel silica, anticorrosive, scratch-resistant, for steel)				
IT	Aminoplasts RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses) (epoxy, coatings, contg. sol-gel silica, anticorrosive, scratch-resistant, for steel)				
IT	Aminoplasts RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)				

(epoxy-polyester, coatings, contg. sol-gel silica, anticorrosive, scratch-resistant, for steel)

IT Aminoplasts
Urethane polymers, uses
RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
(phenolic-polyester-, coatings, contg. sol-gel silica, anticorrosive, scratch-resistant, for steel)

IT Polyesters, uses
RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
(phenolic-polyurethane-, coatings, contg. sol-gel silica, anticorrosive, scratch-resistant, for steel)

IT Aminoplasts
RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
(polyester-, coatings, contg. sol-gel silica, anticorrosive, scratch-resistant, for steel)

IT Phenolic resins, uses
RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
(polyester-polyurethane-, coatings, contg. sol-gel silica, anticorrosive, scratch-resistant, for steel)

IT 7631-86-9P, Silica, uses
RL: PREP (Preparation); USES (Uses)
(by sol-gel process, hydroxy group-contg. polymer coatings contg., anticorrosive, scratch-resistant, for steel)

IT 85023-89-8 149388-35-2 149388-36-3 149388-37-4 149699-13-8 149699-14-9
RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
(coatings, contg. sol-gel silica, anticorrosive, scratch-resistant, for steel)

RN 7631-86-9P
RN 85023-89-8
RN 149388-35-2
RN 149388-36-3
RN 149388-37-4
RN 149699-13-8
RN 149699-14-9

L20 ANSWER 2 OF 3 WPIDS (C) 2003 THOMSON DERWENT
AN 1993-049877 [06] WPIDS
DNC C1993-022797
TI Compsn. for metal surface treatment - comprising silica particles and giving adhesiveness, anti-scratch and antirust properties for a long time.
DC A32 G02 M13
PA (TOAG) TOA GOSEI CHEM IND LTD
CYC 1
PI JP 05001391 A 19930108 (199306)* 13p C23F011-00 <--
ADT JP 05001391 A JP 1991-177528 19910621
PRAI JP 1991-177528 19910621
IC ICM C23F011-00
ICS C09D005-08; C09D201-06
AB JP 05001391 A UPAB: 19931119
Compsn. comprises silica particles prep'd. from a resin having OH gps. using sol-gel process. The compsn. is produced by hydrolysis of alkoxysilane using a basic catalyst in the presence of a resin having an OH gp.

USE/ADVANTAGE - When galvanised steel sheet treated by chemical conversion coating is treated with the compsn.. It shows favourable adhesiveness, antiscratch and antirust performance for a long period.
In an example, ethylamine 0.5 pts. wt., pure water 15.3 pts. wt., and isopropanol 40 pts. wt. were added dropwise to a mixt. of tetraethoxysilane 80 pts. wt. and isopropanol 100 pts. wt. at 70 deg. C for 3 hrs. to yield a suspension of silica fine particles (average size of 0.1 microns). The suspension was conc. under a reduced pressure to 20% of

heating residue. To a mixt. of 40 pts. wt. xylene and cyclohexanone (1:1 by wt.) and 100 pts. wt. polyvinylbutyral resin, 100 pts. wt. of the prepd. silica particle suspension and 40 pts. wt. melamine resin were added to obtain a compsn. of 20 wt.% concn. On a Zn electrocoated chromate steel sheet, the compsn. was applied using a bar coater to a coating wt. of 1g/m², then heated to 200 deg. C for 60 secs. to obtain test specimens. Flexural (180 deg) peeling test, salt soln. spray, cross-cut corrosion test, and scratch drawing test gave satisfactory result
Dwg. 0/0

FS CPI

FA AB

MC CPI: A06-A00E1; A11-B05C; A12-B04C; G02-A01A; M13-H

L20 ANSWER 3 OF 3 JAPIO COPYRIGHT 2003 JPO

AN 1993-001391 JAPIO

TI COMPOSITION FOR METAL SURFACE TREATMENT AND ITS PRODUCTION

IN YOSHIMI MICHINARI; TAWARA KUNIO; OKUYAMA TOSHIO; ISHIZAKI KENICHI; KATO
HIDEKI

PA TOAGOSEI CHEM IND CO LTD

PI JP 05001391 A 19930108 Heisei

AI JP 1991-177528 (JP03177528 Heisei) 19910621

PRAI JP 1991-177528 19910621

SO PATENT ABSTRACTS OF JAPAN (CD-ROM), Unexamined Applications, Vol. 1993

IC ICM C23F011-00

ICS C09D005-00; C09D005-08; C09D201-06

AB PURPOSE: To form a coating film keeping scratch resistance, rust preventing property for a long time, effective as under coating and excellent in adhesive when coating a metal surface, particularly a chemical treated zinc plated or zinc alloy plated steel sheet with the film.

CONSTITUTION: The composition consists of a resin having hydroxy group and silica particle made by the sol-gel method, and a production method by hydrolysis of alkoxy silane with a basic catalyst under coexistence of the resin having hydroxy group is recommendable.

COPYRIGHT: (C)1993, JPO&Japio

=>

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-1391

(43) 公開日 平成5年(1993)1月8日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 F 11/00		B 7179-4K		
C 0 9 D 5/00	P P F	6904-4 J		
5/08	P Q E	6904-4 J		
201/06	P D K	6770-4 J		
C 2 3 F 11/00		F 7179-4K		

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平3-177528

(22) 出願日 平成3年(1991)6月21日

(71) 出願人 000003034

東亜合成化学工業株式会社
東京都港区西新橋1丁目14番1号

(72) 発明者 吉見 道成

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東亜
合成化学工業株式会社名古屋総合研究所内

(72) 発明者 俵 邦夫

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東亜
合成化学工業株式会社名古屋総合研究所内

(72) 発明者 奥山 登志夫

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東亜
合成化学工業株式会社名古屋総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属表面処理用組成物及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 金属表面、特に、化成処理の施された亜鉛メッキまたは亜鉛合金系メッキ鋼板に塗布されて、長期にわたり耐傷性・防錆性を与え、塗装下地としても有効な密着性の良好な皮膜を形成する組成物及びその製造方法を提供することを目的とするものである。

【構成】 水酸基を有する樹脂とゾルゲル法で製造されたシリカ粒子からなる組成物であり、製法としては、水酸基を有する樹脂の共存下に、塩基性触媒によりアルコキシシランを加水分解して製造する方法が推奨される。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水酸基を有する樹脂とゾルゲル法により製造されたシリカ粒子からなることを特徴とする金属表面処理用組成物。

【請求項2】 水酸基を有する樹脂の共存下に、塩基性触媒によりアルコキシシランを加水分解することを特徴とする請求項1記載の金属表面処理用組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はシリカ粒子を含有する金属表面処理用組成物及びその製造方法に関するものであり、本発明の組成物は、特に、化成処理の施された亜鉛メッキまたは亜鉛系合金メッキ鋼板に塗布された場合に、長期にわたり良好な塗膜密着性・耐傷性・防錆性を有し、かつ、塗装下地としても有効な皮膜を形成する組成物に関するものであり、機械工業、電気機器工業、自動車工業等金属を使用する各種産業で広く利用できるものである。

【0002】

【従来技術】従来から亜鉛メッキ鋼板または亜鉛合金メッキ鋼板等の表面を種々の腐食環境から保護する目的で数多くの処理剤・塗料が提案され又使用されている。その中でもリン酸塩処理またはクロメート処理は最も一般的なものである。しかしながら、それらの処理は、単独では一次防錆的な役割しかなく、短時間で錆が発生したり、また、上塗りを前提とする場合でも、上塗りするまでの保管の間に発錆するなどの問題点を有している。

【0003】更に近年、防錆性の向上を目的として、クロメート処理やリン酸塩処理などの化成処理を施した亜鉛系メッキ鋼板上に樹脂皮膜を形成させた鋼板が提案・実用化されているが、かかる鋼板には、取扱時の耐傷性、耐指紋性、成形加工時の密着性、耐亀裂性、また、上塗り塗装時の塗着性、密着性、そして、防錆性、耐水性等の耐久性等に高度の特性が要求されており、それらの要求を十分に満足させるものは殆ど存在しないのが現状である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、上記問題点を解決することであり、優れた特性を有する金属表面処理用組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記の問題点を解決するために鋭意検討した結果、ゾルゲル法によるシリカ粒子、特に、アルコキシシランの加水分解により析出させたシリカ粒子、と水酸基を有する樹脂からなる樹脂組成物が、それらを解決し、優れた金属表面処理用組成物となり得るものであることを見だし本発明を完成した。

【0006】即ち本発明は、水酸基を有する樹脂とゾル

2

ゲル法により製造されたシリカ粒子からなることを特徴とする金属表面処理用組成物に関する第一の発明と水酸基を有する樹脂の樹脂の共存下に、塩基性触媒によりアルコキシシランを加水分解することを特徴とする金属表面処理用組成物の製造方法に関する第二の発明の、二発明からなるものである。

【0007】○樹脂

本発明における樹脂とは、1分子中に1個または2個以上の水酸基を有する樹脂であり、かかる樹脂であれば本発明の組成物の成分として格別の制約はない。

【0008】具体的な樹脂としては、広く公知のものを挙げる事が出来、例えば、ポリビニルアセタール、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、ポリアルキレングリコール、ポリビニルアルコール、酢酸ビニル・ビニルアルコール共重合体等が挙げられ、本発明においては、かかる樹脂から選ばれた1種又は2種以上の樹脂が使用できる。

【0009】上記の樹脂のなかで、本発明にとり好ましいものは共重合ポリエステル樹脂及びエポキシ樹脂であり、更にはそれらを併用した樹脂である。

【0010】共重合ポリエステル樹脂としては、広範に使用されている高分子量飽和ポリエステル樹脂を使用するのが好ましく、かかるポリエステル樹脂は、二塩基酸と二価アルコールから、重縮合により合成されるものである。

【0011】ポリエステル樹脂の合成に用いられる二塩基酸とは、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸、2,8-ナフタレンカルボン酸等の芳香族二塩基酸；ヘキサヒドロフタル酸等の脂環族二塩基酸；シュウ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ドデカン二酸等の脂肪族二塩基酸などであり、更には、かかる二塩基酸のカルボキシル基が、1価のアルコールでエステル化された化合物であり、具体的には、テレフタル酸ジメチル、イソフタル酸ジメチル、アジピン酸ジメチル等である。

【0012】また、二価アルコールとは、エチレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタメチレングリコール、1,6-ヘキサメチレングリコール、1,12-ドデカメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等の脂肪族2価アルコールであり、更には、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、1,6-シクロヘキサジメタノール、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物等のアルキレンオキシド開環重合体などである。

【0013】また、p-安息香酸等のヒドロキシカルボン酸等を一部併用した共重合ポリエステル樹脂、3価以上のカルボキシル基及び/またはヒドロキシル基を有す

3

る化合物、即ち、トリメリット酸、ピロメリット酸及びその無水物、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール等を併用した共重合ポリエステル樹脂も本発明で使用可能であるが、これらの3価以上のカルボン酸成分または3価以上のポリオール成分の含有量は二塩基酸の量に対し5モル%以下であることが必要である。前記酸成分に対し5モル%を超える場合にはいわゆるゲル化現象に起因して、生成する共重合ポリエステル樹脂の重合度及び粘度の制御が難しく、また、生成共重合ポリエステル樹脂の溶剤への溶解性不良、該樹脂から平滑な塗膜が得難い等の欠点を生じてくる。

【0014】ポリエステル合成の反応形式としては、原料のみを仕込み、生成物の融点以上の温度で加熱する熔融重合法、生成物の融点以下の温度で反応させる固相重合法、ベンゾフェノン等の溶剤を使用する溶液重合法、酸クロライドを利用する界面重合法があり、いずれの方法で合成されたポリエステルでも本発明に使用可能であるが、本発明の目的に合う適度な重合度品が得られること及び経済性の点から、本発明に用いられる共重合ポリエステルの合成法としては、熔融重合法を採用することが好ましい。

【0015】また、本発明にとり好ましいエポキシ樹脂としては、1分子中に2個以上の水酸基を有するエポキシ樹脂であり、より好ましくは、1分子中に2個以上の水酸基を有するビスフェノールA型エポキシ樹脂である。かかるエポキシ樹脂としては、例えば、エポコート1001、1002、1004、1007、1009、1010（油化シェルエポキシ株式会社製）、PKHH（ユニオンカーバイドコーポレーション製）等の市販品が入手容易であり好ましいものとして挙げられる。

【0016】本発明において樹脂は液状、固体状にかかわらず使用できるが、本発明において用いられるゾルゲル法によるシリカ粒子は、溶媒中で析出されるものであるため、更には、本発明組成物が溶液として使用されるのが一般的であるため、溶媒に均一に溶解するものが、本発明にとって好ましいものである。

【0017】本発明組成物において、樹脂として、ポリエステル樹脂とエポキシ樹脂とを混合使用するのが前記した様により好ましく、ポリエステル樹脂とエポキシ樹脂を併用する際の割合は、重量比で90/10～5/95であることが好ましく、更に好ましくは、80/20～10/90である。その様な割合で併用することにより、本発明組成物から得られる皮膜は、密着性、耐水性や耐蝕性に、より優れたものとなる。

【0018】本発明組成物には、塗膜性能を向上させるために、水酸基を有する樹脂の硬化剤を併用することも可能であり、かかる硬化剤は公知であり、例えば、アミノ樹脂、ポリイソシアネート樹脂、フェノール樹脂等が挙げられる。特に、本発明組成物には、アミノ樹脂またはポリイソシアネート樹脂が好ましい。

4

【0019】硬化剤としてのアミノ樹脂としては、メラミン、ベンゾグアナミン、尿素から選ばれた1種以上の化合物とホルムアルデヒドを反応させて得られる熱硬化性樹脂中のメチロール基の一部もしくは全部をアルキルエーテル化したものを好ましいものとして挙げることができ、具体的なものとしては、例えば、サイメル300、サイメル370、サイメル1123、UFR-65、ユーバン10S-60、ユーバン20SE-60、ユーバン134、ユーバン62（三井東圧化学株式会社製）等が挙げられる。尚、アミノ樹脂を併用する際に、アミノ樹脂の反応を促進するために、パラトルエンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸等の触媒を添加することもできる。

【0020】アミノ樹脂の配合割合は、硬化すべき樹脂の種類及び硬化度に応じて定まるものであり、例えば、ポリエステル樹脂やエポキシ樹脂等に対して用いられる場合は、ポリエステル樹脂又はエポキシ樹脂に対し、重量比で、5/95～60/40であることが好ましく、さらに好ましくは15/85～40/60であり、この範囲外であると、硬化度が低く、目的とする皮膜の耐久性が不満足であったり、硬化が過ぎて皮膜の柔軟性を欠いたり、密着性を欠けたりすることがあり好ましくない。

【0021】更に、ポリイソシアネート樹脂としては、イソシアネート基を2個以上持つポリイソシアネートのイソシアネート基をフェノール、アルコール、カプロラクタム等のブロック剤と反応させ封鎖したブロックイソシアネートが本発明にとり好ましく、塗布後の加熱により上記ブロック剤がはずれ、イソシアネート基が再生され、ポリエステル樹脂等の水酸基と反応する。ブロックイソシアネートの例としては、APステープル、CTステープル（住友バイエルウレタン株式会社製）が挙げられる。尚、ブロックイソシアネートを併用する際に、ブロックイソシアネートの解離及びイソシアネートの反応を促進するために有機酸のSn塩等を添加することもできる。

【0022】ポリイソシアネート樹脂の配合割合は、硬化すべき樹脂の種類及び硬化度に応じて定まるものであり、例えば、ポリエステル樹脂やエポキシ樹脂等に対して用いられる場合は、ポリエステル樹脂又はエポキシ樹脂に対し、重量比で、5/95～70/30であることが好ましく、さらに好ましくは15/85～60/40であり、この範囲外であると、アミノ樹脂の場合と同様に、硬化度が低く、目的とする皮膜の耐久性が不満足であったり、硬化が過ぎて皮膜の柔軟性を欠いたり、密着性を欠けたりすることがあり好ましくない。

【0023】○シリカ粒子

本発明で用いられるシリカ粒子は、ゾルゲル法により製造されたものであることを特徴とするシリカ粒子であり、特に、アルコキシシランの加水分解反応により製

5

造されたものである。

【0024】ゾルゲル法でシリカ粒子を製造する際にはアルコキシシラン系化合物が用いられ、アルコキシシラン系化合物とは、下記の式1で示される化合物及びその部分縮合物のことである。

【0025】

【式1】

【0026】式1において、 R^1 はアルキル基、アリール基、アルケニル基又は水素原子、 R^2 は非加水分解性基又は水素原子を示し、 n は0～2の整数である。式1における置換基 R^1 であるアルキル基、アリール基及びアルケニル基としてはメチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基、 s -ブチル基、 t -ブチル基等の低級アルキル基；フェニル基、トリル基、メシチル基等；ビニル基、1-プロペニル基、アリル基及び1-プロペニル基等があり、高級アルキル基は加水分解時の反応性が不良なので避けるのが好ましい。また、置換基 R^2 である非加水分解性基としてはアルキル基、アリール基、アルケニル基、ハロアルキル基、アミノアルキル基、エポキシアルキル基、メルカプトアルキル基、メタクリロキシアルキル基、ヒドロキシアルキル基等が挙げられる。

【0027】式1で示される化合物の部分縮合物は、式1で示されるアルコキシシラン系化合物（単量体）が脱水縮合し、2量体、3量体等のオリゴマーとなったものであり、一例としては下記の様な式2で示されるものである。

【0028】

【式2】

【0029】式2において n は整数である。

【0030】すなわち、本発明における部分縮合物は、化合物中のアルコキシ基等が加水分解反応して、シラノール基とアルコールを生成する反応機構を有するものであり、当該反応によりシリカ粒子を生成させ得るもので、その様なものをも含めて、本発明ではアルコキシシラン系化合物と総称する。

【0031】アルコキシシランの具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ- n -プロポキシシラン、テトラ- i -プロポキシシラン、テトラ- n -ブトキシシラン、テトラ- i -ブトキシシラン、テトラ- t -ブトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ- n -プロポキシシラン、メチルトリ- i -プロポキシシラン、メチルトリ- n -ブトキシシラン、メチルトリ- t -ブトキシシラン等が挙げられる。

【0032】シリカ粒子を生成させるために用いられるアルコキシシラン系化合物に、必要に応じ、Si以外のジルコニア、チタン、アルミニウム、ホウ素等の金属アルコキシド及び／又は配位化合物を併用したものも、本発明においてアルコキシシラン系化合物として使用する

6

こともでき、それにより製造されるジルコニア、チタン、アルミニウム、ホウ素等との複合酸化物又は複合水酸化物も、本発明においてはシリカ粒子として同等に取り扱われる。

【0033】ジルコニア、チタン、アルミニウム、ホウ素等の金属アルコキシド又は金属配位化合物としては、塩基性条件下にて加水分解される性質を有するものであれば特に限定されないが、下記式3で示される金属アルコキシド、式4又は式5で示される金属配位化合物は特に好ましいものである。

【0034】

【式3】

【0035】式3において、 M は m 価の金属原子を示し、 R^3 はアルキル基、アリール基、アルケニル基又は水素原子を示し、 m は2～4の整数を示す。式3における金属 M は2～4価の金属であり、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、ホウ素等が挙げられる。置換基 R^1 又は R^2 であるアルキル基、アリール基、アルケニル基、としてはメチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基、 s -ブチル基、 t -ブチル基等；フェニル基、トリル基、メシチル基等；ビニル基、1-プロペニル基、アリル基、1-プロペニル基等がある。

【0036】

【式4】

【0037】式4において、 M は n 価（ n は2～4の整数である）の金属原子を示し、 R^3 はアルコキシ基を示し、 R^4 及び R^5 はアルキル基、アリール基、又はアルコキシ基を示し、 x は0～2の整数で y は2～4の整数であって $x+y$ は n である整数を示す。

【0038】

【式5】

【0039】式5において、 M は n 価（ n は2～4の整数である）の金属原子を示し、 R^6 はアルコキシ基を示し、 R^7 はアルキル基、アリール基又は水素原子を示し、 x は0～3の整数であって $x+y$ は n である整数を示す。

【0040】式4及び式5で示される金属配位化合物の2～4価の金属としては、例えばチタン、ジルコニウム、アルミニウム、ホウ素等を挙げることができる。また置換基 R^3 及び R^5 はメトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、 i -プロポキシ基等のアルコキシ基である。 R^4 及び R^6 はメチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基、 s -ブチル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、メシチル基等のアリール基；メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、 i -プロポキシ基等のアルコキシ基又は水素原子である。 R^7 はメチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基、 s -ブチル基等のアルキル基；フェニル基、トリル

7

基、メシチル基等のアリール基、又は水素原子である。

【0041】金属アルコキシド又は金属配位化合物の具体的化合物としては、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラ-*n*-プロポキシチタン、テトラ-*i*-プロポキシチタン、テトラ-*n*-ブトキシチタン、テトラ-*i*-ブトキシチタン、テトラ-*t*-ブトキシチタン、ジアセチルアセテートチタンプロピレート、チタニウムテトラキス（アセチルアセトネート）、テトラエトキシジルコニウム、テトラ-*i*-プロポキシジルコニウム、テトラ-*n*-プロポキシジルコニウム、テトラ-*n*-ブトキシジルコニウム、テトラ-*i*-ブトキシジルコニウム、テトラ-*t*-ブトキシジルコニウム、ジルコニウムビス（アセチルアセトネート）、ジルコニウムテトラキス（アセチルアセトネート）、トリエトキシアルミニウム、トリ-*n*-プロポキシアルミニウム、トリ-*i*-プロポキシアルミニウム、トリ-*t*-ブトキシアルミニウム、ジエチルアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）、ホウ酸トリエチル、ホウ酸等があげられる。

【0042】シリカ粒子は、アルコキシシラン系化合物を必要に応じて溶媒に溶解し、ゾルゲル法により加水分解反応を行わせることにより製造される。得られるシリカ粒子の形状は、用いられる溶媒、アルコキシシラン系化合物濃度、水の量、触媒、液温、反応時間等の条件により適宜調整することができる。

【0043】ゾルゲル法で用いられる溶媒としては、アルコキシシラン化合物や水と相溶し易いもの、又樹脂を溶解・分散させるものが好ましく、水；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコールブチルエーテル、プロピレングリコールエチルエーテル等のグリコールモノエーテル類等及びこれら溶剤から選ばれた2種以上の混合溶剤を挙げることができる。その他、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メシチレン等の芳香族類；酢酸エチル、酢酸ブチル、エチレングリコールメチルエーテルアセテート等のエステル類等も適宜混合使用することも可能である。

【0044】反応を行わせる際のアルコキシシランの濃度は酸化物換算にして0.01~0.5 mol/l、好ましくは0.03~0.3 mol/lである。0.01 mol/lより低濃度であると粒子生成が非常に遅くなり、0.5 mol/lより高濃度であるとゲル化の恐れがある。

【0045】触媒としては、塩基性触媒が好ましく、例えば、アンモニア、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン等のアミン類、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機塩基、陰イオン交換樹脂、鉛ヒドロキシアパタイト、ハイドロタルサイト、三酸化ビスマス、含水酸化ビスマス（V）等の固体塩基等が使用でき

8

るが、低沸点アミン、アンモニアが特に好ましい。

【0046】加水分解時の水の量は、アルコキシシラン化合物のアルコキシ基1モルに対し0.5~20モルが好ましく、より好ましくは0.75~10モルである。かかる水は、アルコキシシラン添加の前または後に添加できる。

【0047】加水分解の反応温度は0~200℃が好ましく、より好ましくは20~150℃である。反応温度が0℃以下では反応の進行が非常に遅く、非実用的であり、又200℃以上では反応の制御ができず、ゲル化したり粒子が本発明に不適当な大きさ、形状になる危険性がある。

【0048】ジルコニア、チタン、アルミニウム、ホウ素等との複合酸化物又は複合水酸化物を製造する際には、かかる金属の金属アルコキシド及び/又は金属配位化合物を、アルコキシシラン化合物を加水分解する際に共存させるか又はシリカ粒子生成後に添加反応させることによって得られる。その際、添加方法、反応条件を適当に選択することにより種々の形態の複合酸化物又は複合水酸化物を得ることができる。

【0049】シリカ粒子はゾルゲル法によって、上記の様な条件下に液中で析出製造される。液中に析出されたシリカ粒子を、そのままの状態で本発明のもう一方の成分である樹脂と配合することもでき、この様な方法は、従来のコロイダルシリカやヒュームドシリカなどの微粒子シリカを樹脂に配合する方法に比して非常に簡便な方法といえる。

【0050】また、上記の方法で製造されたシリカ粒子の分散液の溶媒を濾過、蒸発、昇華等の方法により除去し、固体状の粉末としてシリカ粒子を得、その後、樹脂と配合することもできる。

【0051】○調製方法

本発明の組成物の調製方法としては、シリカ粒子と樹脂が均一に混合分散できる方法であればどのような方法でもよく、公知の混合方法を採用でき、例えば、以下の方法により調製される。水酸基を有する樹脂を必要に応じ溶媒に溶解せしめた液とシリカ粒子またはシリカ粒子分散液を適当な攪拌装置で単に攪拌混合する方法が挙げられ、その際、必要に応じ、60~200℃に加熱してもよい。特に、水酸基を有する樹脂を溶媒に溶解または分散せしめた液状状態で、塩基性触媒の存在下、一種又は二種以上のアルコキシシラン化合物を添加・加水分解することにより調製する第2発明に係る方法は、得られた樹脂組成物の特性が特に優れるため好ましい方法である。この方法においてアルコキシシラン化合物からシリカ粒子を形成させるときの反応条件は、既述した条件によれば良い。また、硬化剤を使用する際は、均一に混合添加するのが好ましい。硬化剤は必要に応じ、適当な段階で配合することが可能である。かかる方法により製造された組成物は、そのままの溶液状態もしくは、溶剤を

除去した形で使用できる。

【0052】○配合割合

本発明組成物における樹脂とシリカ粒子の配合割合としては、樹脂とシリカ粒子の比は重量比で、99/1~20/80が好ましく、更に好ましくは、95/5~40/60である。シリカ粒子の配合割合が少ないとシリカ粒子の配合効果が得られなかったり、また、配合割合が多いと脆い組成物になる恐れがある。

【0053】特に、水酸基を有する樹脂の存在下塩基性触媒によりアルコキシシランを加水分解して製造する際、樹脂とアルコキシシランの配合割合の比は重量比で、1/100~200/100であることが好ましく、更に好ましくは5/100~150/100である。この割合において特に、塗膜強度が著しく向上する。

【0054】○溶剤

本発明組成物の使用に際しては、液状にして塗布するというのが一般的であり、溶剤に溶解して使用することにより優れた効果が発揮される。用いられる溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メシチレン等の芳香族溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジブチルケトン、シクロヘキサノン、イソボロン等のモノケトン系溶剤；アセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル等の1,3-ジケトン系溶剤やβ-ケトカルボン酸エステル系溶剤；メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、イソブチルアルコール、n-ブチルアルコール、3-メトキシブチルアルコール、3-メチル-3-メトキシブチルアルコール等のアルコール系溶剤；エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコールブチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールエチルエーテル、プロピレングリコールブチルエーテル等のグリコールモノエーテル系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル、エチレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、アジピン酸ジメチルエステル、2-エトキシプロピオン酸エチル等のエステル系溶剤等が挙げられる。本発明における溶剤は、特に限定されるものではないが、良好な溶解力を有するケトン系、芳香族系、グリコールエーテル、グリコールエーテルアセテート系から選ばれた2種以上の混合溶剤にすることが好ましく、さらに好ましくは、常圧での沸点が100℃以上220℃以下の溶剤が適度な揮発速度を有し、乾燥性の面で好ましい。

【0055】溶液として使用する際の不揮発分の濃度は好ましくは10~90重量%、より好ましくは10~60重量%である。この割合をはずれると塗工時の液粘度が適切でなくなり塗工後の塗膜に不具合を生じる。

【0056】○添加剤

本発明の組成物には、種々の目的で、適当な添加剤を配合することも可能であり、かかる添加剤としては、当該分野において広く採用されているものが適用され、具体的には以下の様なものである。カーボンブラック、アセチレンブラック、ラムブラック、ボーンブラック、黒色酸化鉄等の黒色顔料；酸化チタン、亜鉛華、鉛白等の白色顔料；重クロム酸亜鉛、重クロム酸ストロンチウム、等の防錆顔料；炭酸カルシウム、タルク、クレイ、カオリン、アルミナ、無水ケイ酸等の体質顔料；亜鉛粉末、アルミニウム粉末等の金属粉末；パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、モンタンワックス、カルナバワックス、鯨ロウ、木ロウ、ミツロウ、鯨ロウ、ラノリン、脂肪酸アミドワックス、サゾールワックス、ポリエチレンワックス等のワックス；その他、二硫化モリブデン、四フッ化エチレン粉末、フッ化ビニリデン粉末等の添加剤。更には、粘度調節剤、消泡剤、レベリング剤、シロキサン結合縮合触媒、酸化防止剤、紫外線吸収剤等種々の添加剤を挙げることが出来る。かかる添加剤は、本発明組成物の調製時の適当な段階で配合することが可能である。

【0057】○適用基材

本発明組成物は金属基材にたいして広く適用され得るのであるが、鉄及び鉄合金、アルミニウム及びアルミニウム合金、銅及び銅合金、亜鉛メッキ及び亜鉛合金メッキ、ニッケルメッキ、クロムメッキ、カドミウムメッキ等の各種メッキの施された基材に対して採用され、特に電気メッキ・溶融メッキ等の方法で施された亜鉛メッキ、ニッケル・亜鉛メッキ、鉄・亜鉛メッキ、錫・亜鉛メッキ等の亜鉛及び亜鉛合金メッキ、及び、かかるメッキ表面にクロメート処理、リン酸塩処理が施された金属に対して優れた防錆性能を発揮する。

【0058】○適用方法

本発明組成物は溶液状にすれば容易に金属基材に適用することができ、その適用方法としては、スプレーコート、ディップコート、ロールコート、刷毛塗り等公知の塗装方法が適用できる。塗工後常温下または加熱条件下、溶剤を除去することにより均一な塗膜が形成され本発明の目的を達成し得る。膜厚は0.1~100g/m²好ましくは0.3~30g/m²、より好ましくは0.6~10g/m²であり、特に10g/m²以下の膜厚であってもそれにより著しく防錆性を付与できることは本発明組成物の大きな特長である。さらに、本発明組成物を処理した金属は、そのままの形で使用できるが、更に、溶剤系、水系、無溶剤系、粉体系等種々の塗料を上塗り塗装することも可能である。塗装方法としてスプレーコート、ロールコート、ディップコート、静電塗装、電着塗装等の方法が使用でき、常温硬化、熱風加熱、高周波加熱、遠赤外線加熱、紫外線照射、電子線照射等の方法により乾燥、硬化される。かかる塗装の例としては、建材・家電等の分野

11

で重用されるプレコート鋼板の下塗り／上塗り、家電等の分野で使用される上塗り、自動車等の分野での電着塗装／中塗り／上塗り、土木・建築で用いられる鋼管／塗装等が挙げられる。

【0059】

【作用】本発明の組成物は、水酸基を有する樹脂とゾルゲル法により製造されたシリカ粒子からなるものであり、シリカ複合樹脂とも称しうるものであり、その複合化の形態は明確にはなっていないが、本発明の組成物が奏する効果は以下の様な機構により奏されるものと推定される。①ゾルゲル法による加水分解時に析出するシリカ粒子表面に活性SiOH基が残存し、そのSiOH基と樹脂中の水酸基との反応が、特にアルコキシシランの加水分解時には盛んに起こり、樹脂成分とシリカ粒子成分が高度に複合化した成分を作り、塗工後に緻密な膜を形成する。②ゾルゲル法による加水分解時、特に塩基性条件で加水分解時、析出する複合シリカが均一な粒径であり、しかも、均一に分散し、塗工後に、均一に分散した皮膜を形成する。③シリカ粒子を架橋点とする補強効果により樹脂の物性が向上する。④複合シリカの活性OHが、上塗り塗装の樹脂成分と反応し強固な結合を形成する。⑤析出するシリカ粒子表面に活性SiOH基が残存するため、各種基材に適用した場合に、それら基材に対して極めて優れた密着性を発現する。これらの作用は、既に提案されている、微粒子状のシリカ粒子と樹脂を複合化した無機材料の硬さ、耐熱性、耐候性、不燃性などの特徴を兼ね備えた有機・無機複合体、例えば、コロイダルシリカ、ヒュームドシリカなどの微粒子状シリカと樹脂を混合・加熱処理することによりシリカ複合樹脂を製造し、硬度、不燃性に優れているとされる有機・無機複合体においては全く認められないものである。

【0060】以下、具体的な例を挙げて説明する。

【0061】

【実施例】

シリカ粒子の合成例

シリカ粒子A

滴下ロート、温度計、攪拌装置を備えた反応容器にテトラエトキシシラン80部、イソプロパノール100部を仕込み、70℃に昇温させた後、エチルアミン0.5部、純水15.3部、イソプロパノール40部の混合液を徐々に滴下し、そのまま70℃にて3時間反応させ、平均粒径0.1μmのシリカ微粒子の析出した白濁液を得た。さらに、この白濁液を減圧下で濃縮し、加熱残分を20%に調整した。この加熱残分は、アルミカップに白濁液1gを取り、150℃で20分間加熱しその残存率として求めた。

【0062】シリカ粒子B

滴下ロート、温度計、攪拌装置を備えた反応容器にテトラメトキシシラン60部、プロピレングリコールモノエチルエーテル110部を仕込み40℃に昇温させた後、

12

エチルアミン0.5部、純水9.2部、プロピレングリコールモノメチルエーテル30部の混合液を徐々に滴下し、そのまま40℃にて3時間反応させ、平均粒径0.02μmのシリカ微粒子の析出した微白濁液を得た。さらに、この白濁液を減圧下で濃縮し、加熱残分を20%に調整した。

【0063】シリカ粒子C

滴下ロート、温度計、攪拌装置を備えた反応容器にテトラエトキシシラン60部、ジルコニウムテトラキス（アセチルアセトネート）16.8部、メチルエチルケトン130部を仕込み、70℃に昇温させた後、エチルアミン0.3部、純水10.0部メチルエチルケトン20部の混合液を徐々に滴下しそのまま70℃にて4時間反応させ、平均粒径0.05μmの複合シリカの析出した微白濁液を得た。さらに、この白濁液を減圧下で濃縮し、加熱残分を20%に調整した。

【0064】シリカ粒子D

滴下ロート、温度計、攪拌装置を備えた反応容器にテトラエトキシシランの部分縮合物（多摩化学工業株式会社製、商品名“エチルシリケート-40”）40部、プロピレングリコールモノメチルエーテル100部を仕込み70℃に昇温させた後、エチルアミン0.3部、純水10.0部、プロピレングリコールモノメチルエーテル25.0部の混合液を徐々に滴下しそのまま70℃にて3時間反応させシリカ微粒子の析出した白濁液を得た。得られた液にテトラ-1-プロポキシチタン2.8部をプロピレングリコールモノメチルエーテル10部で希釈した液に徐々に滴下し、70℃で2時間反応させ、平均粒径0.1μmの複合シリカの析出した白濁液を得た。さらに、この白濁液を減圧下で濃縮し、加熱残分を20%に調整した。

【0065】実施例1

攪拌機と温度計を備えた反応器に、キシレン／シクロヘキサノン＝1／1（重量比）なる混合溶剤490部を仕込み、攪拌しながらポリビニルブチラール樹脂エスレックスBLM（積水化学工業株式会社製）100部を添加して溶解せしめた後、シリカ粒子A分散液100部及びメラミン樹脂ユーバン22Rを40部混合溶解せしめ、濃度20重量%の均一溶液の本発明組成物を得た。

【0066】特性評価

上記組成物の特性を以下の試験方法で評価し、その結果を表3にまとめた。

【0067】○表面処理金属（試験板）の調製

電気亜鉛メッキ電解クロメート処理板（70×150×0.475mm）に溶液状の上記組成物をバーコーターにより、膜厚1g/m²に塗布し加熱処理して表面処理された金属試験板を得た（最高到達板温200℃×60秒）。

【0068】○折曲げ加工試験

試験板を円筒の周囲にて180度で折曲げた後、試験板

13

を挟み万力で締め付けた。折曲げ部をセロテープで密着はくりを行い、われ・はがれの有無を顕微鏡（20倍）で観察し、合格した時の試験板の枚数で表示した。

【0069】○耐食性試験

試験板にクロスカットを入れた後、塩水噴霧試験（JIS-Z-2317）240時間行った。比較として無塗布品の試験も行ったが、240時間経過後、赤錆が発生していた。評価の基準は以下のようにした。

○： 錆発生なし

△： 白錆 2mm以下

×： 白錆 2mm以上

また、加工後の耐食性試験として、試験板にエリクセン7mm押し出し（JIS-K-5400）を行った後、塩水噴霧試験（JIS-Z-2371）240時間行った。評価の基準は以下のようにした。

○： 錆発生なし

△： 加工部面積の10%未満の白錆あり

×： 加工部面積の10%以上の白錆あり

【0070】○密着性試験

密着性試験は、1次密着性及び2次密着性を試験した。1次密着性試験は、各試験板塗膜面に1mm間隔で100個のゴバン目を刻み、接着テープをこのゴバン目に貼着・剥離することにより行い、また、2次密着性試験は、塗装後各試験板を40℃の温水（純水）に240時間浸漬した後取り出し、その後30分以内に上記と同様1mm間隔のゴバン目を刻み、このゴバン目に接着テープを貼着・剥離することにより行った。さらに、上塗り密着性

14

は、各試験板に関西ペイント株式会社製アミラック#805ホワイトを40μ塗装後、同様に1次密着性及び2次密着性を試験した。評価の基準は以下のようにした。

○： はがれなし

△： はがれ 10%以下

×： はがれ 10%以上

【0071】実施例2～12

実施例1と同様の方法により、表1～表2に示す水酸基を有する樹脂、硬化剤（アミノ樹脂又はブロックイソシアネート樹脂）、シリカ粒子分散液を用いて、濃度20重量%の均一溶液の本発明組成物を得た。これらの組成物を用いて実施例1と同様にその特性を評価し、その結果を表3～表4にまとめた。

【0072】比較例1

シリカ粒子としてアエロジル-200（日本アエロジル工業株式会社製）を用いた他は、実施例1と同様にして組成物を得、その特性も同様に評価してその結果を表4にまとめた。

【0073】比較例2～4

実施例1と同様の方法により、表2に示す水酸基を有する樹脂、硬化剤（アミノ樹脂または、ブロックイソシアネート樹脂）、シリカ粒子を用いて、濃度20重量%の組成物溶液を得、それらの特性も同様に評価してその結果を表4にまとめた。

【0074】

【表1】

表1

		配 合 組 成					
		水酸基含有樹脂		硬化剤		シリカ粒子	
		種 類	部	種 類	部	種 類	部
実 施 例	1	エポキシBLM	100	1-ハ ⁺ 22R	40	シリカ粒子A	100
	2	PES-320	100	サイマル303	45	シリカ粒子A	100
	3	EP-1004	100	1-ハ ⁺ 22R	40	シリカ粒子A	100
	4	Ep-1004 PES-320	50 50	1-ハ ⁺ 22R	40	シリカ粒子A	100
	5	同上	同上	同上	40	シリカ粒子B	150
	6	同上	同上	同上	40	シリカ粒子C	50
	7	同上	同上	スミマル M-40S	60	シリカ粒子D	300
	8	同上	同上	1-ハ ⁺ 22R	60	シリカ粒子A	25
	9	同上	同上	同上	60	シリカ粒子A	750

【0075】

【表2】

表2

		配 合 組 成					
		水酸基含有樹脂		硬化剤		シリカ粒子	
		種 類	部	種 類	部	種 類	部
実 施 例	10	PKHH PES-320	50 50	CT ステアール	40	シリカ粒子A	200
	11	Ep-1007 PES-320	50 50	1-ハ ⁺ 165	30	シリカ粒子A	200
	12	PKHH PES-350	50 50	1-ハ ⁺ 22R	60	シリカ粒子A	200

17				18			
比較例	1	エスレックスBLM	50	同上	60	710シール 200	20
	2	同上	50	同上	60	配合無し	0
	3	同上	50	同上	60	710シール 200	20
	4	EP-1004 PES-320	50 50	同上	60	710シール 200	100

【0076】表1及び表2で使用した商品名で表された化合物の詳細は以下のとおりである。

水酸基を有する樹脂

ポリビニルブチラル樹脂

エスレックスBLM 積水化学工業株式会社製

ポリエステル樹脂

PES-350 東亜合成化学工業株式会社製

PES-320 同上

エポキシ樹脂

Ep-1004 油化シェルエポキシ株式会社製ビスフェノールA型エポキシ樹脂

Ep-1007 同上

PKHH ユニオンカーバイドコーポレーション製フェノキシ樹脂

硬化剤

ユニオン22R 三井東圧化学株式会社製ブチル化メラミン樹脂（不揮発分50%）

*ユニオン10R 三井東圧化学株式会社製ブチル化尿素樹脂（不揮発分50%）

スミマル M-40S 住友化学工業株式会社製メチル化メラミン樹脂（不揮発分80%）

サイル303 三井東圧化学株式会社製ブチル化尿素樹脂（不揮発分50%）

ブロックイソシアネート樹脂

CTステープル 住友バイエルウレタン株式会社製フェノール系ブロックイソシアネート

シリカ粒子

710シール200 日本アエロジル工業株式会社製 シリカ微粒子

710シール200C 日本アエロジル工業株式会社製 アルミナ微粒子

【0077】

【表3】

表3

	実施例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
付着量 (g/m ²)	1.0	1.1	1.0	1.0	0.9	1.0	1.1	1.1
折曲げ加工性	2T	0T	6T	0T	2T	1T	2T	0T
原板耐食性	○	△	○	○	○	○	○	△
加工部耐食性	△	○	△	○	○	○	○	○
1次密着性	○	△	○	○	○	○	○	○
2次密着性	○	○	○	○	○	○	△	○
1次上塗密着性	○	○	○	○	○	○	○	○
2次上塗密着性	△	○	○	○	○	○	○	△

【0078】

50 【表4】

表4

	実 施 例				比 較 例			
	9	10	11	12	1	2	3	4
付着量 (g/m ²)	1.0	1.0	1.0	1.1	1.0	1.1	1.1	1.1
折曲げ加工性	4T	1T	1T	1T	6T	6T	6T	>10T
原板耐食性	○	○	○	○	×	×	×	×
加工部耐食性	△	○	○	○	×	×	△	×
1次密着性	○	○	○	○	○	○	○	○
2次密着性	△	○	○	○	×	×	×	○
1次上塗密着性	○	○	○	○	○	○	○	○
2次上塗密着性	△	○	○	○	×	×	×	○

【0079】実施例13

滴下ロート、温度計、攪拌装置を備えた反応容器に、プロピレングリコールメチルエーテル/メチルエチルケトン=1/1（重量比）310部を仕込み、ポリビニルブチラール樹脂エスレックスBLM（積水化学工業株式会社製）100部を溶解した。これに、テトラエトキシシラン80部を仕込み70℃に昇温させた後、エチルアミン0.4部、純水15.3部、プロピレングリコールモノメチルエーテル40.0部の混合液を徐々に滴下しそのまま70℃にて3時間反応させシリカ微粒子の析出した微乳白色溶液を得た。さらに、この液を減圧下で濃縮した後、メラミン樹脂ユーバン22Rを40部混合溶解せしめ、濃度20重量%の均一溶液の本発明組成物を得た。この組成物溶液を用い実施例1と同様に試験を行った結果を表6にまとめた。

【0080】実施例14～18

実施例13と同様の方法により、表5に示す水酸基を有する樹脂、硬化剤（アミノ樹脂または、ブロックイソシ

アネート樹脂）、アルコキシシランを用いて、濃度20重量%の樹脂組成物溶液を得た。これらの樹脂組成物溶液を用い実施例1と同様に試験を行った結果を表6にまとめた。

【0081】比較例5

実施例13と同様の方法をとるが、テトラエトキシシランの代わりに微粉状シリカ粒子アエロジル#300（日本アエロジル工業株式会社製）を配合して行い濃度20重量%の均一溶液を得た。この樹脂組成物溶液を用い実施例1と同様に試験を行った結果を表6にまとめた。

【0082】比較例6

実施例13と同様の方法により、表5に示す水酸基を有する樹脂、硬化剤（アミノ樹脂）、微粉状シリカ粒子を用いて、濃度20重量%の樹脂組成物溶液を得た。この樹脂組成物溶液を用い実施例1と同様に試験を行った結果を表6にまとめた。

【0083】

【表5】

表5

		配 合 組 成						
		水酸基含有樹脂		アルコキキシラン			硬化剤	
		種 類	部	種 類	部	比*	種類	部
実 施 例	13	エポキシBLM	100	テトラエトキシラン	80	22	1-ハ [*] ン22R	40
	14	PES-320	100	テトラエトキシラン	100	28	チメル303	45
	15	Ep-1004	100	テトラエトキシラン	100	28	1-ハ [*] ン22R	40
	16	Ep-1004 PES-320	50 50	テトラエトキシラン	100	28	1-ハ [*] ン22R	40
	17	同上	同上	テトラエトキシラン	50	20	同上	40
	18	同上	同上	エチルシリケート40	50	20	同上	40
比 較 例	5	エポキシBLM	100	7エシ [*] ル 200	28	28	同上	60
	6	EP-1004 PES-320	50 50	7エシ [*] ル 200	28	28	同上	60

【0084】注：表5におけるアルコキキシランの配合
比（*）はSiO₂換算の樹脂固形分100に対する固
形分比である。

【0085】

【表6】

表6

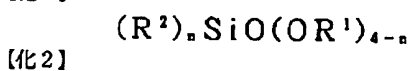
	実 施 例						比較例	
	13	14	15	16	17	18	5	6
付着量 (g/m ²)	1.0	1.1	1.0	1.0	0.9	1.0	1.0	1.1
折曲げ加工性	0T	0T	0T	0T	1T	2T	6T	3T
原板耐食性	○	○	○	○	○	○	×	△

	23						24	
加工部耐食性	○	○	○	○	○	○	×	×
1次密着性	○	○	○	○	○	○	△	○
2次密着性	○	○	○	○	○	○	×	×
1次上塗密着性	○	○	○	○	○	○	○	○
2次上塗密着性	○	○	○	○	○	○	×	×

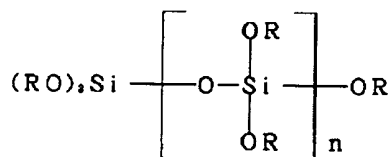
【0086】

【発明の効果】本発明は、金属基材、特に、亜鉛メッキ系鋼板に適用した場合に、5 g/m²以下の極めて薄い膜厚の適用であっても、該鋼板に優れた成形加工性と加工部の防錆性を与え、また、皮膜は透明であるうえ、取扱い時の指紋跡や擦傷に対する抵抗性も強く、その上に塗装する場合の塗装下地としても優れた密着性を有するため、鋼板の化成処理後の防錆処理用の組成物として、広く用いられ、各種産業において寄与するところ大なるものである。

【化1】



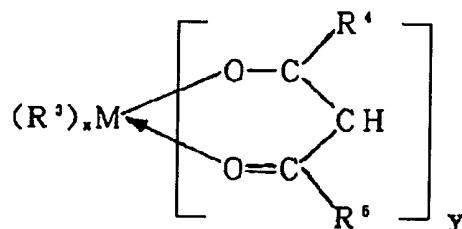
【化2】



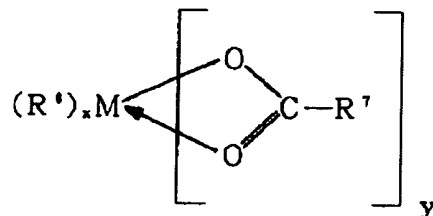
【化3】



【化4】



【化5】



30

フロントページの続き

(72)発明者 石崎 謙一

愛知県名古屋市長区船見町1番地の1東亜
合成化学工業株式会社名古屋総合研究所内

(72)発明者 加藤 秀樹

愛知県名古屋市長区船見町1番地の1東亜
合成化学工業株式会社名古屋総合研究所内